

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juni 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/052797 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C03B 5/02, 5/193

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013576

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Dezember 2003 (02.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 57 049.3 6. Dezember 2002 (06.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
AU, GB, IE, IL, IN, JP, KP, KR, NZ, SG, US, ZA): SCHOTT
GLAS [DE/DE]; Hattenbergstrass 10, 55122 Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für AU, BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM,
GA, GB, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, IE, IL, IN, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MW, MZ,
NE, NZ, SD, SG, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN,
ZA, ZM, ZW): CARL-ZEISS-STIFTUNG TRADING AS
SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122
Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA,
GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, JP, KE, KG, KZ, LC,
LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, SD, SL, SN,
SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZM, ZW): CARL-ZEISS-
STIFTUNG [DE/DE]; 89518 Heidenheim an der Brenz
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEISTER, Michael
[DE/DE]; Am Wälchenloch 9, 55257 Budenheim (DE).

KOLBERG, Uwe [DE/DE]; Henry-Moisand-Strasse
19a, 55124 Mainz (DE). KIEFER, Werner [DE/DE];
Jupiterweg 19, 55126 Mainz (DE). NÜTTGENS, Sybill
[DE/DE]; Sandweg 9, 60316 Frankfurt (DE). PENKERT,
Alexander [DE/DE]; Simon-Veil-Strasse 3a, 65197
Wiesbaden (DE). WOLFF, Silke [DE/DE]; Huckinger
Strasse 47a, 42499 Hückeswagen (DE). SURGES, Nicole
[DE/DE]; Grabenstrasse 3, 55424 Münster-Sarmsheim
(DE).

(74) Anwalt: HERDEN, Andreas; Blumbach, Kramer & Part-
ner Gbr, Alexandrastrasse 5, 65187 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,
PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweiibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BOROSILICATE GLASS, BORATE GLASS AND CRYSTALLISING MATERIALS
CONTAINING BORON

WO 2004/052797 A1

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BOROSILICATGLÄSERN, BORATGLÄSERN UND KRISTAL-
LISIERENDEN BORHALTIGEN WERKSTOFFEN

(57) Abstract: The aim of the invention is to produce low-alkali materials with a high degree of purity and homogeneity. This is achieved by a method for producing a low-alkali material containing borate, according to which a molten product containing boron is directly heated in a unit by induction, using an electromagnetic alternating field. The molten product contains as a constituent at least one metal oxide, whose metal ions are at least bivalent and whose molar material fraction is at least 25 mol % and whereby the ratio of the molar material fractions of silicon dioxide to borate in the molten product is less than or equal to 0.5.

(57) Zusammenfassung: Um alkaliarme werkstoffe mit hoher Reinheit und Homogenität herstellen zu können, sieht die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines borathaltigen alkaliarmen Werkstoffes vor, bei welchem ein borhaltiges Schmelzgut in einem Aggregat mit einem elektromagnetischen Wechselfeld direkt induktiv beheizt wird und wobei das Schmelzgut als Bestandteil zu-
mindest ein Metalloxid, dessen Metallionen zwei- oder höherwertig sind, mit einem Stoffmengenanteil von zumindest 25 mol % aufweist, und wobei das Verhältnis der molaren Stoffmengen von Siliziumdioxid zu Borat im Schmelzgut kleiner oder gleich 0,5 ist.

BEST AVAILABLE COPY

REC'D 06 JUN 2005

06 JUN 2005

**Verfahren zur Herstellung von Borosilikatgläsern,
Boratgläsern und kristallisierenden borhaltigen Werkstoffen**

5 **Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von borhaltigen Werkstoffen. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung borhaltiger, alkaliarmer Werkstoffe mittels induktiver Beheizung des Schmelzguts.

In der Technik werden Borosilikatgläser wegen ihrer guten chemischen Resistenz und ihrer relativ geringen Wärmeausdehnung als Laborglas, für Ampullen in der Pharmaindustrie und als Glühlampengläser verwendet. Diese Gläser besitzen einen hohen SiO_2 -Gehalt von 73 - 86 %, einen B_2O_3 -Gehalt von 6 - 13 %, einen Al_2O_3 -Gehalt von 1 - 5 % und einen Alkaligehalt von 2 - 9 % (Mol %).

Bei den optischen Gläsern kann der B_2O_3 -Gehalt auch über 13 % liegen und bis auf über 75 mol % ansteigen. Der hohe B_2O_3 -Gehalt bewirkt hohe Abbézahlen, d.h. eine geringe Lichtzerstreuung. Diese Gläser finden daher in Linsensystemen Verwendung zur Korrektur der chromatischen Aberration.

Gläser, die als Netzwerkbildner nur oder in überwiegendem Maße B_2O_3 besitzen, werden analog den Silicatgläsern Boratgläser genannt. Die Borosilikatgläser enthalten als

Netzwerkbildner sowohl SiO_2 als auch B_2O_3 und liegen in ihrer Zusammensetzung somit zwischen den Silicat- und den Boratgläsern.

5 Die Borosilikatgläser mit einem niedrigen B_2O_3 - Gehalt, insbesondere bei unter 15% B_2O_3 , unterscheiden sich gegenüber Borosilikat- und Boratgläsern mit einem hohen B_2O_3 - Gehalt (über 15% B_2O_3) deutlich in ihren physikalischen, chemischen und optischen Eigenschaften. So 10 weisen die Borosilikatgläser mit dem hohen B_2O_3 -Gehalt und die Boratgläser üblicherweise eine sehr steile Viskositätskurve mit hoher Transformationstemperatur T_g , aber niedriger Verarbeitungstemperatur VA und somit niedrigen Einschmelz- und Läutertemperaturen auf. Die 15 optische Lage dieser Gläser ist bei sehr hohen Abbezahlen angesiedelt, und die chemische Beständigkeit ist im allgemeinen deutlich schlechter als bei den Borosilikatgläsern mit niedrigem B_2O_3 -Gehalt und den Silicatgläsern.

20 Es kommen bei den Borosilikatgläsern und den Boratgläsern mit hohem B_2O_3 -Gehalt im allgemeinen auch keine oder nur wenige Prozente von Alkalioxiden zum Einsatz, da sie zum einen aufgrund des Viskositätsverlaufs zum Einschmelzen 25 nicht benötigt werden und zum anderen die chemische Beständigkeit noch weiter verschlechtern. Auch für die angestrebten hohe Abbezahlen sind mit alkaliioxdhaltigen Boratgläsern nicht erreichbar.

30 Glasschmelzen von Silicatgläser und Borosilikatgläser mit hohem B_2O_3 -Gehalt haben den Nachteil, dass sie chemisch sehr aggressiv sind. Es sei hier nur auf den Borsäureaufschluss in der chemischen Analytik verwiesen.

5 Silicatgläser und Borosilicatgläser mit niedrigem B_2O_3 -Gehalt lassen sich gut in keramischen Feuerfestmaterialien schmelzen. Für optische Anwendungen werden jedoch meistens höhere Anforderungen an die Lichttransmission und damit verbunden an die Reinheit der Gläser gestellt.

10 Silicatgläser und Borosilicatgläser mit niedrigem B_2O_3 -Gehalt für optische Anwendungen werden daher oft in Platingefäßen oder in Kieselglasapparaturen hergestellt.

15 Im Gegensatz zu den Silicatgläsern und Borosilicatgläsern mit niedrigem B_2O_3 -Gehalt greifen die Borosilicat- und Boratgläser mit hohem B_2O_3 -Gehalt die Kieselglasaggregate so stark an, daß sich in der Glasschmelze leicht SiO_2 -Schlieren bilden. Diese SiO_2 -Schlieren lassen sich selbst bei intensivem Rühren nicht mehr vollständig auflösen. Kritischer ist auch, daß durch das gelöste SiO_2 die Eigenschaften der Borosilicat- und Boratgläser mit hohem B_2O_3 -Gehalt zum Teil erheblich verändert werden.

20 25 Als weitere Folgen des starken Angriffs des Feuerfestmaterials ergeben sich, neben der deutlichen Verschlechterung der Eigenschaften und der Homogenität, sehr kurze Standzeiten der Kieselglasapparaturen, was erhebliche Kosten verursacht. Zum einen entstehen Kosten für die Erneuerung der Kieselglasaggregate und zum anderen durch den wiederholten Stillstand der Produktion.

30 Die Borosilicat- und Boratgläser mit hohem B_2O_3 -Gehalt greifen aber nicht nur die Kieselglasaggregate an, sondern auch Platingeräte. Auch durch das gelöste Platin werden die Eigenschaften der Gläser deutlich verschlechtert. Je nach Oxidationszustand der Glasschmelze enthält die Glasschmelze

metallische Platinteilchen oder Platin-Ionen. Die färbenden Platin-Ionen erniedrigen die Transmission dieser Gläser insbesondere im Ultraviolettbereich in einem Maße, welches für viele Anwendungen nicht mehr vertretbar ist.

Der starke chemische Angriff der Borosilicat- und Boratgläser mit hohem B_2O_3 - Gehalt führt dazu, daß diese nach herkömmlichen Schmelzverfahren geschmolzenen optischen Gläser für einige Anwendungen nicht mehr den gestiegenen 10 technischen Anforderungen bezüglich der Transmission und Homogenität genügen.

Darüber hinaus entstehen durch den erhöhten chemischen Angriff der Gläser auf die Edelmetall-Schmelzaggregate oder 15 die keramischen Schmelzaggregate erhebliche Zusatzkosten, die einen breiten Einsatz dieser Gläser behindert.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben mit welchem es ermöglicht wird, 20 borhaltige, insbesondere borathaltige, alkaliarme Werkstoffe, wie etwa alkaliarme oder sogar alkalisfreie Borosilicatgläser mit hohem B_2O_3 -Gehalt und Boratgläser hoher Reinheit und Homogenität beziehungsweise alkaliarme/ 25 alkalisfreie kristallisierende borathaltige Werkstoffe oder Gemenge für derartige Werkstoffe zu schmelzen und die Werkstoffe so in hochreiner Form herzustellen.

Diese Aufgabe wird bereits in höchst überraschend einfacher Weise durch ein wie in Anspruch 1 angegebenes Verfahren 30 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen des Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Dementsprechend wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines borathaltigen alkaliarmen Werkstoffes in einem Aggregat mit einem elektromagnetischen Wechselfeld direkt induktiv beheizt, wobei das Schmelzgut als

5 Bestandteil zumindest ein Metalloxid, dessen Metallionen zwei- oder höherwertig sind mit einem Stoffmengenanteil von zumindest 25 mol % aufweist und wobei das Verhältnis der Stoffmengen von Siliziumdioxid zu Borat im Schmelzgut kleiner oder gleich 0,5 ist.

10

Als elektromagnetisches Wechselfeld ist dabei besonders ein Hochfrequenzfeld geeignet, mit welchem sich große Energiemengen induktiv in eine Schmelze eintragen lassen.

15 Die Erfinder haben überraschend erkannt, dass borhaltige Schmelzen, wie insbesondere solche aus alkaliarmen oder alkalifreien Borosilikatgläsern mit hohem B_2O_3 -Gehalt und alkaliarme oder alkalifreie Boratgläser dann mit Hochfrequenz ankoppeln, wenn das Molverhältnis von B_2O_3 / $(B_2O_3 + SiO_2)$ > 0,5 ist, wenn also das Verhältnis der Stoffmengen von Siliziumdioxid zu Borat im Schmelzgut kleiner oder gleich 0,5 ist.

20 Diese Erkenntnis war um so überraschender, als selbst alkalihaltige Borosilikatgläser mit niedrigem B_2O_3 -Gehalt deren Molverhältnis von $B_2O_3 / (B_2O_3 + SiO_2) < 0,5$ ist, nur bei hohen Temperaturen oder in der Praxis gar nicht ankoppeln. Gegen das Schmelzen von Borosilikatgläsern mit hohem B_2O_3 -Gehalt und Boratgläsern in mit 25 elektromagnetischer Hochfrequenzenergie beheizten Skultiegeln spricht zum einen die eigentlich zu erwartende geringe Ankopplungsfähigkeit der alkaliarmen/alkalifreien Borosilikatgläser mit hohem B_2O_3 -Gehalt und der Boratgläser

mit elektromagnetischen Wechselfeldern, und zum anderen die Gefahr des Durchbruchs der Glasschmelze bedingt durch die sehr niedrige Viskosität dieser Gläser und die damit verbundene Gefahr von Überschlägen.

5

Eine Erklärung für das Phänomen, daß die erfindungsgemäßen Schmelzen entgegen der Erwartung doch an ein elektromagnetisches Hochfrequenzfeld ankoppeln, könnte sein, dass bei einem Molverhältnis von $B_2O_3 / (B_2O_3 + SiO_2)$ 10 $) < 0,5$ das SiO_2 als Netzwerkbildner dominiert und erst bei einem Molverhältnis von $B_2O_3 / (B_2O_3 + SiO_2) > 0,5$ das B_2O_3 die Struktur bestimmt.

Aus dem Artikel "Inorganic Glass-Forming Systems" von H. Rawson, Academic Press London and New York 1967, Seite 107 ist bekannt, dass Aluminoborat-Systeme hervorragende elektrische Isolationseigenschaften aufweisen. Diese Gläser besitzen sogar einen höheren elektrischen Widerstand als "fused silica". Das bedeutet, dass diese Gläser in festem Zustand eine extrem schlechte elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Überraschend zeigt sich aber, daß sich solche Gläser, sofern sie eine wie in Anspruch 1 angegebene Zusammensetzung aufweisen, dennoch mit Hochfrequenz ankoppeln und sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren 20 herstellen lassen.

Die direkte induktive Beheizung der Schmelze mittels eines hochfrequenten Wechselfeldes ermöglicht die Herstellung besonders reiner Werkstoffe, da kein unmittelbarer Kontakt 30 der Schmelze mit dem Material einer Heizvorrichtung vorhanden ist. Außerdem werden Verunreinigungen, wie etwa Rückstände und Verbrennungsprodukte, die bei der

Verbrennung organischer Brennstoffe in der Oberofenatmosphäre entstehen können, vermieden.

Als Ankopplung der Schmelze an das elektromagnetische Wechselfeld, wie insbesondere in Form eines Hochfrequenzfeldes wird in diesem Zusammenhang verstanden, daß der Energieeintrag in die Schmelze durch induktive Kopplung größer als der Energieaustausch aus der Schmelze durch die Wärmeabfuhr ist. Erst wenn eine Schmelze also an das Hochfrequenzfeld ankoppelt, ist überhaupt eine Erwärmung oder Aufrechterhaltung der Schmelze durch Hochfrequenzbeheizung möglich.

Silicatgläser und insbesondere Aluminosilicatgläser mit einem hohen Alkaligehalt besitzen eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit und koppeln daher gut mit Hochfrequenz an, während alkaliarme Silicatgläser erst bei sehr hohen Temperaturen oder gar nicht an ein elektromagnetisches Wechselfeld ankoppeln.

Im allgemeinen nimmt die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu. Aber die hoch borsäurehaltigen Gläser können nicht sehr hoch erhitzt werden, da sonst die Alkaliborate oder die Borsäure stark verdampfen und sich damit die Zusammensetzung unkontrolliert verändert. Unter anderem kann dies zu einer unerwünschten Knotenbildung führen.

Es ist zu erwarten, daß Borosilicatgläser mit niedrigem B_2O_3 -Gehalt bei gleich hohem Alkali-Gehalt bereits deutlich schlechter als Silicatgläser an ein elektromagnetisches Feld ankoppeln, da die Beweglichkeit der Alkaliionen in der Glasstruktur durch das Boroxid behindert wird. Dies zeigt

sich auch daran, dass Borosilicatgläsern im Gegensatz zu den Aluminosilicatgläsern für den chemischen Ionenaustausch schlecht geeignet sind. Die Ankopplung von Boratgläsern wird dementsprechend noch schlechter oder ist gar nicht möglich, wenn solche Gläser alkaliarm oder alkalifrei sind. Erst das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht in überraschender Weise dennoch die Ankopplung borathaltiger Schmelzen an ein Hochfrequenzfeld.

Überraschend zeigt sich dabei der Effekt, daß diese Schmelzen ankoppeln, wenn Borat gegenüber Siliziumoxid der überwiegende Netzwerkbildner ist, wenn also im Falle von Borosilicatgläsern der Stoffmengenanteil von Borat den des Siliziumoxids übertrifft. In diesem Falle können dann auch die sonst für eine Ankopplung hinreichende Leitfähigkeit der Schmelze wichtigen Alkalionen durch andere Metallionen ersetzt werden. Es hat sich gezeigt, daß dabei ein Stoffmengenanteil von 25% von Oxiden mit zwei- oder mehrwertigen Metallionen, wie beispielsweise Erdalkalioxiden ausreicht.

Als borathaltige Werkstoffe sind dabei insbesondere alkaliarme hochborsäurehaltigen Borosilicatgläsern, Boratgläser, sowie auch kristallisierende borathaltige Werkstoffe geeignet, um mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt zu werden.

Obwohl die Metalloxide mit einwertigen Metallen, wie insbesondere Alkalioxide die Leitfähigkeit der Gläser und damit das Ankoppelverhalten deutlich erhöhen, kann der Stoffmengenanteil alkalimetallhaltiger Verbindungen im Schmelzgut, wie insbesondere der Stoffmengenanteil der einwertigen Metalloxide vorteilhaft auf kleiner oder gleich

0,5 % beschränkt werden, um die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Gläser zu verbessern, ohne daß die Schmelze ihre Ankoppelbarkeit verliert.

5 Es sei hier darauf hingewiesen, dass bei den Borosilikatgläsern mit hohem B_2O_3 -Gehalt und Boratgläsern das Ankoppelverhalten für das erfindungsgemäße Schmelzen mit Hochfrequenzbeheizung besser ist, wenn der Alkaligehalt über 0,5 % liegt. Ein besonders gute Ankopplung wird
10 bereits mit etwa 2% Stoffmengenanteil alkalihaltiger Verbindungen erreicht. Als alkaliarme Schmelze wird insbesondere eine derartige Schmelze mit einem Stoffmengenanteil von Alkaliverbindungen von höchstens 2 %, bevorzugt von höchstens 0,5 % verstanden.

15 Zum erfindungsgemäßen Schmelzen von Keramiken und Gläsern können neben den herkömmlichen keramischen Tiegeln oder den Edelmetallgefäßen insbesondere auch Skulltiegel eingesetzt werden. Besonders geeignete Vorrichtungen zur Durchführung
20 des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens werden dabei unter anderem in der früheren deutschen Anmeldung der Anmelderin mit der Anmeldenummer 102 44 807.8 beschrieben, deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindung gemacht wird. Geeignete
25 Skulltiegel sind auch beispielsweise aus der EP 0 528 025 B1 bekannt.

Die Skulltiegel umfassen eine gekühlte Tiegelwandung. Diese kann beispielsweise zylindrisch und aus einem Kranz von
30 vertikalen Rohren, vorzugsweise Metallrohre, aufgebaut sein. Als Kühlfluid wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Es ist jedoch auch die Kühlung mit anderen Kühlfluiden, wie beispielsweise mit Luft oder einem Aerosol möglich.

Zwischen einander benachbarten Rohren verbleiben Schlitze. Auch der Tiegelboden kann aus Rohren aufgebaut sein. An ihren Enden sind die Rohre an vertikale Rohre zur 5 Kühlmittelzufuhr beziehungsweise zur Kühlmittelabfuhr angeschlossen.

Die Beheizung erfolgt durch eine Induktionsspule, welche die Tiegelwandung umgibt und über welche elektromagnetische 10 Energie, vorzugsweise in Form eines elektromagnetischen Hochfrequenzfeldes in den Tiegelinhalt einkoppelbar ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Wechselfeld mit einer Frequenz im Bereich von 50 kHz bis 15 1500 kHz zur direkten induktiven Beheizung der Schmelze verwendet. Hierbei werden vorteilhaft die postalisch zugelassenen Frequenzen, wie etwa 386 kHz in Deutschland verwendet. Die Wahl einer geeigneten Frequenz hängt außerdem vom Fassungsvermögen des verwendeten Tiegels ab. 20 Mit steigender Frequenz sinkt die Eindringtiefe des Feldes in die Schmelze. Daher sind für große Tiegel eher niedrigere Frequenzen und für kleinere Tiegel höhere Frequenzen vorteilhaft, um eine hinreichend hohe Heizleistung auch in der Mitte des Tiegels zu erreichen.

25 Ein Skulltiegel arbeitet im wesentlichen wie folgt: Der Tiegel wird mit Gemenge oder Scherben oder einem Gemisch von beidem befüllt. Das Glas beziehungsweise die Glasschmelze müssen zunächst vorgeheizt werden, um eine 30 elektrische Mindestleitfähigkeit der Glasschmelze zu erreichen. Ist die Kopplungstemperatur erreicht, dann kann die weitere Energiezufuhr über die Einstrahlung von Hochfrequenzenergie erfolgen.

Der Vorteil des Schmelzens durch direkte induktive Beheizung in einem Skulltiegel liegt darin, dass sich an den gekühlten Wänden, wie etwa Wänden aus wassergekühlten

5 Metallrohren eine Skullschicht aus arteigenem Material bilden kann. Dadurch wird nicht nur ein Kontakt der Schmelze mit einer Heizvorrichtung sondern auch mit der Tiegelwandung vermieden. Somit können in einem derartigen Tiegel besonders reine Werkstoffe erschmolzen werden, da
10 kein Eintrag von Fremdmaterial, wie beispielsweise färbende Ionen aus der Wandung in die Schmelze vorhanden ist.

Die Skullschicht bildet sich an den gekühlten Rohren aus.

Zwischen den Rohren dringt die Glasschmelze etwas in den Zwischenraum ein bis sie von beiden Seiten soweit abgekühlt ist, daß sich ebenfalls eine dünne Glasschicht ausbildet und die Lücke zwischen den Rohren schließt. Ist der Abstand zwischen den Metallrohren zu weit oder ist die Skullschicht zu dünn, kann es dazu kommen, daß die Skullschicht dem Druck der Glasschmelze nicht mehr widerstehen kann, so daß
20 das Glas zwischen den Metallrohren ausfließt.

Das Schmelzen mit einem induktiv beheizten Skulltiegel wird bevorzugt zum Schmelzen von Kristallen oder von hochschmelzenden Gläsern eingesetzt. Beim Schmelzen von Kristallen besteht die Skullschicht aus leicht angesintertem Kristallpulver und bei Gläsern bildet sich eine glasige oder kristalline Schicht aus.

30 Um mit Hochfrequenz in einem Skulltiegel schmelzen zu können, muss die Energie, die durch die Hochfrequenz in die Glasschmelze eingetragen wird, größer sein, als die Energie, die durch Strahlung oder Wärmeabfuhr, über die

Skullsicht und die gekühlten Wände des Skulldiegels abgeführt wird. Dies ist nur dann der Fall, wenn die Glasschmelze eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit und damit ein ausreichend gutes Ankopplungsverhalten 5 besitzt.

Borosilikatgläser mit hohem B_2O_3 -Gehalt und Boratgläser weisen im Gegensatz zu den Silicatgläsern und den Borosilikatglässern mit niedrigem B_2O_3 -Gehalt bei der 10 Schmelztemperatur eine extrem niedrige Viskosität auf. Diese Borosilikatgläser mit hohem B_2O_3 -Gehalt und die Boratgläser sind sehr kurz. Dies bedeutet, daß der Übergang vom hochviskosen in den niedrigviskosen Zustand in einem sehr engen Temperaturintervall stattfindet. Bei der 15 Schmelztemperatur sind diese Gläser daher ähnlich dünnflüssig wie Wasser. Bei diesen niedrigen Viskositäten ist zu erwarten, daß sich nur eine sehr dünne Skullschicht ausbildet die dem Gewicht der Schmelze nicht widerstehen kann und es dadurch zum Durchbruch der Schmelze kommt. 20 Unter einem Durchbruch der Schmelze wird hier ein Auslaufen der Glasschmelze zwischen den wassergekühlten Metallrohren eines Skulldiegels verstanden.

Die Erfinder haben erkannt, daß dieses Ausfließen um so 25 kritischer ist, je dünnflüssiger die Glasschmelze ist. Es hat sich gezeigt, daß bei hochschmelzenden Gläsern bei einem größeren Abstand der Metallrohre die Schmelze relativ tief in den Zwischenraum zwischen den Metallrohren eindringt und noch eine Skullschicht zwischen den 30 Metallrohren ausbilden.

Bei dünnflüssigen Glasschmelzen kann die Fließgeschwindigkeit zwischen der Glasschmelze zwischen den

Metallrohren so hoch, dass die Wärmeabfuhr über die Metallrohre nicht mehr ausreicht, um den Glasstrom zu stoppen und eine Skulleschicht zu bilden.

5 Wird ein Skultiegel für das Schmelzen eines "kurzen" borathaltigen Werkstoffes verwendet, so ist also ein geringer Abstand der Metallrohre des Tiegels vorteilhaft, um das Durchbrechen der Schmelze zu verhindern. Dennoch muß zwischen den Rohren noch ein gewisser Abstand vorhanden

10 sein, um unter anderem eine Abschirmung des Hochfrequenzfeldes zu vermeiden.

Besonders für hochschmelzende, hochviskose Schmelzen kann dazu ein Zwischenraum von 5mm oder kleiner gewählt werden.

15 Es hat sich gezeigt, dass ein Auslaufen insbesondere von Borosilikatgläsern mit hohem B_2O_3 -Gehalt und Boratgläsern wirkungsvoll verhindert werden kann, wenn der Abstand zwischen den gekühlten Rohren des Skulietiegels

20 kleiner/gleich 4 mm, vorzugsweise kleiner/gleich 3,5 mm beträgt. Für zähere Gläser wird vorzugsweise der größere Abstand gewählt.

Der Abstand wird vorteilhaft um so geringer gewählt, je

25 niedriger die Viskosität der Glasschmelze ist.

Die Abstände zwischen den Metallrohren können nicht beliebig klein gewählt werden, da zum einen die Herstellung des Skulietiegels, d.h. das Verlöten oder Verschweißen der

30 Metallrohre immer schwieriger wird und zum anderen die Gefahr von Überschlägen zwischen den Metallrohren zunimmt. Es hat sich gezeigt, dass ein Abstand zwischen den Metallrohren von größer/gleich 2mm, vorzugsweise von

größer/gleich 2,5 mm am günstigsten sowohl für die Herstellung als auch für das Beherrschen der Überschläge ist.

5 Um beide Bedingungen erfüllen zu können ist es von Vorteil, wenn der Abstand zwischen den Rohrwandungen der Metallrohre zwischen 2 mm und 4mm, vorzugsweise zwischen 2,5 mm und 3,5 mm liegt. Bei sehr niedrigschmelzenden Gläsern ist dabei eher ein Abstand von 2,5mm vorteilhaft.

10

Beim Schmelzen von Gläsern kann es darüber hinaus zu Überschlägen in der Schmelze von einem gekühlten Metallrohr zum nächsten kommen. Diese Gefahr ist um so größer je geringer die isolierende Wirkung der Skullschicht ist. Bei

15 sehr dünnflüssigen Schmelzen ist aufgrund der dünnen Skullschicht diese Gefahr dementsprechend besonders groß. Insbesondere bei Borosilikatgläsern mit hohem B_2O_3 -Gehalt und Boratgläsern, die beide im allgemeinen nur dünne Skullschichten aufbauen, besteht die Neigung zu
Überschlägen zwischen den Metallrohren. Der Überschlag
erfolgt über die Glasschmelze und die dünne Skullschicht.
Die Wahrscheinlichkeit eines Überschlages wird um so
größer, je dünner die Skullschicht und um so geringer ihr
elektrischer Widerstand der Skullschicht ist.

20

Wie bereits erwähnt, soll die Skullschicht nicht nur das Auslaufen der Glasschmelze, sondern auch einen Überschlag zwischen den Metallrohren über die Glasschmelze verhindern.
Die Isolationswirkung ist um so größer, je dicker die
Skullschicht und je größer der Abstand zwischen den
gekühlten Metallrohren ist.

Versuche haben gezeigt, daß für die beanspruchten Gläser die Dicke der Skullschicht und der beanspruchte Abstand zwischen den Metallrohren oft nicht ausreicht um einen Überschlag über die Glasschmelze zu vermeiden.

5

Überschläge zwischen den Metallrohren lassen sich aber vorteilhaft in einfacher Weise dadurch vermeiden, daß die Metallrohre insbesondere im Bereich der Induktionsspule zur Emission des elektromagnetischen Wechselfelds, wie beispielsweise einer Hochfrequenzspule kurzgeschlossen werden. Durch den Kurzschluß wird vermieden, daß sich zwischen den Rohren im elektromagnetischen Wechselfeld große Potentialdifferenzen aufbauen können.

10 15 Die Erfinder haben weiterhin erkannt, daß es beim Schmelzen in einem Skulltiegel einen sehr engen Zusammenhang zwischen der Viskosität der Glasschmelze, dem Auslaufen der Glasschmelze und den Überschlägen in der Schmelze gibt.

20 25 Es hat sich überraschender Weise gezeigt, dass es für einen Zusammensetzungsbereich von niedrigschmelzenden Borosilikatgläsern mit hohem B_2O_3 -Gehalt und Boratgläsern möglich ist, beim erfindungsgemäßen Schmelzen mit einem Skulltiegel, einen Bereich für den Abstand zwischen den gekühlten Metallrohren zu finden, bei dem die Glasschmelze noch nicht ausfließt und Überschläge mit Hilfe zusätzlicher Maßnahmen verhindert werden können.

30 Versuche haben gezeigt das die beanspruchten Borosilikatgläser mit hohem B_2O_3 -Gehalt und Boratgläser nur eine sehr dünne Skullschicht ausbilden und daher sehr stark zum Auslaufen der Schmelze neigen.

Die Erfinder haben erkannt, dass die Überschläge nicht nur von der Skullschicht und dem Abstand der Metallrohre abhängt, sondern auch von der elektrischen Leitfähigkeit 5 der verwendeten Metallrohre.

Insbesondere bei der Verwendung von wassergekühlten, hoch elektrisch leitfähigen Rohren, wie beispielsweise bei Kupferrohren reicht eine Kurzschlussstelle aus. Aufgrund 10 der hohen Leitfähigkeit können sich keine großen Potentialdifferenzen zwischen den Rohren aufbauen, wenn diese wenigstens eine Kurzschlussstelle aufweisen, beziehungsweise, wenn die Metallrohre an jeweils einer Stelle kurzgeschlossen werden.

15 Kommen andererseits Rohre mit einer schlechteren Leitfähigkeit, wie etwa Rohre aus Inconel anstelle der Kupferrohre zum Einsatz, dann sind zwei Kurzschlussstellen vorteilhaft, wobei diese bevorzugt an den Enden der Rohre 20 angeordnet sind, beziehungsweise, wobei die Metallrohre jeweils an ihren Enden kurzgeschlossen werden.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Herstellung von hochreinen Borosilikatgläser und Boratgläser mit hohem 25 B_2O_3 -Gehalt.

Es wurde überraschend festgestellt, dass unter anderem die sehr aggressiven Borosilikatgläser mit hohem B_2O_3 -Gehalt und Boratgläser die Metallrohre sogar durch die dünne 30 Skullschicht hindurch angreifen, oder daß auch Reaktionen der Skullschicht mit dem Material der Rohre des Skultiegels auftreten können. Auch oberhalb der Glasschmelze können die Rohre, insbesondere solche aus

Metall durch die Verdampfungsprodukte und das Gemenge dieser Gläser angegriffen werden.

Werden an die optischen Gläser extrem hohe Anforderungen 5 bezüglich Transmission und damit der Reinheit der Schmelze gestellt, dann ist es insbesondere bei der Schmelze von Borosilikatgläsern und Borat-Gläsern mit hohem B_2O_3 -Gehalt von Vorteil, wenn die wassergekühlten Metallrohre Rohre aus Platin, einer Platinlegierung oder Aluminium umfassen, oder 10 die Rohre wie zum Beispiel solche aus Kupfer, Messing oder Inconel werden mit Platin oder einer Platinlegierung beschichtet.

Für die erfindungsgemäß geschmolzenen Gläser und Werkstoffe 15 hat sich auch bewährt, die Rohre mit Kunststoff, vorzugsweise mit einem fluorhaltigen Kunststoff zu beschichten, da die fluorhaltigen Schichten auch von den sehr aggressiven Gläsern nicht angegriffen werden, wie in DE 100 02 019 gezeigt wurde, deren Offenbarungsgehalt 20 volumnäßig auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindung gemacht wird.

Die Gemenge der Borosilikatgläser mit hohem B_2O_3 -Gehalt und Boratgläser neigen sehr stark zur Verstaubung. Die starke 25 Verstaubung ist aus der Sicht des Umweltschutzes in hohem Maße unerwünscht. Die starke Verstaubung einzelner Komponenten führt aber auch zu Brechwertsschwankungen, die durch Nachkorrigieren des Gemenges nicht in ausreichendem Maße ausgeglichen werden können.

30 Erfindungsgemäß kann die Verstaubung des Gemenges stark unterdrückt werden, wenn das Gemenge in Form von Pellets zugegeben wird.

5 In der Glasindustrie ist zwar das Pelletieren von Gemenge bekannt. Das Ziel für das Pelletieren an technischen Wannen ist aber, die Wärme des Schmelzofens zurück zu gewinnen. Im allgemeinen gibt es bei technischen Gläsern keine großen Probleme bezüglich der Verstaubung.

10 Der Einsatz von Pellets ist in der Glasindustrie noch umstritten, da sich die Kosten für das Pelletieren in den meisten Fällen nicht lohnen.

15 Die Erfinder haben aber überraschend festgestellt, dass bei einem Gemenge, dass im wesentlichen aus Oxiden oder Silicaten besteht, die Pellets direkt in die Glasschmelze eingerührt werden können. Durch das direkte Einröhren der Pellets in die Glasschmelze kann die Verstaubung beim Einschmelzen des Gemenges extrem stark herabgesetzt werden. Die starke Herabsetzung der Verstaubung beim Einschmelzen in einem Skulittel wird darauf zurück geführt, dass die 20 Pellets durch die sehr hohe Konvektion im Skulittel sehr schnell in die Glasschmelze eintauchen und so von der Glasschmelze umgeben werden.

25 Es wurde weiterhin überraschend gefunden, daß durch den Einsatz der Pellets anstelle von losem Gemenge neben der Verminderung der Verstaubung auch die Einschmelzzeit wesentlich verringert und dadurch der Durchsatz wesentlich erhöht werden kann. Dies führt außerdem dazu, daß aufgrund der geringeren Verweilzeit des Schmelzguts im Aggregat das 30 Verdampfen leichter flüchtiger Komponenten und damit nachteilige stöchiometrische Veränderungen während des Herstellungsprozesses verhindert werden kann. Bei sehr hohen Anforderungen bezüglich Homogenität sollte eine

starke Verdampfung von Komponenten der Schmelze weitgehend unterdrückt werden, so daß der Einsatz von Pellets insbesondere auch zur Herstellung hochwertiger Gläser, wie beispielsweise von optischen Gläsern von Vorteil ist.

5

Eine weitere Steigerung des Durchsatzes kann vorteilhaft dadurch erreicht werden, indem die Schmelze während des Aufschmelzens von Gemenge gerührt wird. Dies kann beispielsweise in einem Einschmelzteil eines Skulltiegels 10 vorgenommen werden.

10

Eine gute Rührwirkung läßt sich insbesondere auch dadurch erreichen, indem ein Gas in die Schmelze eingeblasen wird. Auf diese Weise kann die Schmelze berührungslos gerührt 15 werden, so daß ein Eintrag von Fremdionen oder Reaktionen mit der Oberfläche eines Rührers vermieden werden.

15

So kann beispielsweise in das Aggregat, wie beispielsweise in einen Skulltiegel ein Bubblingrohr in die Schmelze 20 eingeführt oder eingesetzt und durch eine Düse des Bubblingrohrs ein Gas in die Schmelze eingeblasen werden. Bei dem Eintragen von Gas in die Schmelze muß jedoch darauf geachtet werden, welche chemische Reaktionen ablaufen 25 können. Beim Einleiten von sauerstoffhaltigem Gas kann es zur Aufoxidation der Glasschmelze kommen.

20

Vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Verfahren auch das Läutern des Schmelzguts umfassen, um Blasen im erfindungsgemäß hergestellten Werkstoff zu vermeiden.

25

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Gemenge sowohl diskontinuierlich, als auch kontinuierlich 30 im Aggregat geschmolzen werden.

Insbesondere beim kontinuierlichen Schmelzen kann das Einschmelzen von Gemenge und Läutern entweder in ein und dem selben Tiegel erfolgen oder in zumindest zwei 5 hintereinander geschalteten Tiegeln oder Aggregaten. Vorzugsweise werden Skulltiegel verwendet, da sie ein Schmelzen im eigenen Material ermöglichen und so besonders reine Werkstoffe erzeugt werden können.

10 Durch das Heizen mit Hochfrequenz entsteht in einem Tiegel, insbesondere jedoch in einem Skulltiegel ein starker Temperaturgradient zwischen Wandbereich und Tiegelmitte. Durch diesen Temperaturgradient entsteht ein Auftrieb und es kommt zur Konvektion in der Schmelze, durch welche die 15 Schmelze im Randbereich nahe den Wänden nach unten gezogen wird. Dadurch ist es auch vorteilhaft möglich, insbesondere in einem Skulltiegel sowohl das Einschmelzen des Gemenges als auch das Läutern durchzuführen. Bei der Abwärtsbewegung wird das Gemenge aufgeschmolzen und während der 20 Aufwärtsströmung geläutert.

Insbesondere bei schwerer aufschmelzenden Gläsern oder zur Erzielung höherer Durchsätze ist es zweckmäßig, für das Einschmelzen und Läutern zwei getrennte Tiegel oder 25 Aggregate zu verwenden. Da der stärkere chemische Angriff beim Einschmelzen erfolgt, sollte zumindest der Einschmelztiegel ein Skulltiegel sein. Bei sehr hohen Reinheitsforderungen kann auch der Läutertiegel aus einem Skulltiegel bestehen. Es ist möglich, zwei Skulltiegel 30 hintereinander zu schalten.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist auch die Herstellung von Lanthanborosilikat-Gläsern möglich. Diese

Gläser werden auch als Lanthan-Kron-, Lanthan-Flint- oder Lanthan-Schwerflint-Gläser bezeichnet. Die erfindungsgemäß hergestellten Gläser zeichnen sich bei ihren optischen Eigenschaften gegenüber bekannten Gläsern insbesondere durch eine deutlich verbesserte Transmission aus und können mit dem Verfahren außerdem auch zu niedrigeren Kosten hergestellt werden.

Da alle Computerprogramme zur Berechnung von speziellen Linsensystemen auf die im Handel befindlichen Gläser und deren Eigenschaften abgestimmt sind, ist es vorteilhaft, für die erfindungsgemäße Herstellung von Gläsern für derartige Linsensysteme deren Zusammensetzung so zu wählen, daß die optischen Eigenschaften, wie Brechungsindex und Dispersion mit denen im Handel befindlicher Gläser übereinstimmen.

Neben der Glasstruktur spielen auch die Netzwerkwandler für das Ankoppelverhalten eine wichtige Rolle. Am wichtigsten für das Ankoppelverhalten sind die zweiseitigen und dreiseitigen Metalloxide. Die Zusammensetzung des Schmelzguts wird gemäß einer Ausführungsform der Erfindung vorteilhaft so gewählt, daß die Konzentration an zweiseitigen und dreiseitigen Metalloxiden, beziehungsweise deren Stoffmengenanteil im Schmelzgut zumindest 25 mol % beträgt.

Während bei den Boratgläsern und den kristallisierenden borathaltigen Werkstoffen der Gehalt an Al_2O_3 , Ga_2O_3 und In_2O_3 in Summe 25 % betragen kann, sollte insbesondere bei Borosilikatgläsern mit hohem B_2O_3 -Gehalt der Gehalt der Netzwerkbildner Al_2O_3 , Ga_2O_3 und In_2O_3 in Summe 10% nicht überschreiten.

Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein borathaltiger, alkaliarmer Werkstoff, wie insbesondere ein alkaliarmes oder alkalifreies

5 hochborsäurehaltigen Borosilikatglas oder ein Boratglas oder ein kristallisierender borathaltiger Werkstoff hergestellt, wobei zur Herstellung des Werkstoffe eine Zusammensetzung des borathaltigen Schmelzguts gewählt wird, bei welcher:

10 B_2O_3 zu 15 bis 75 mol %,
 SiO_2 zu 0 bis 40 mol %,
 $Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$ zu 0 bis 25 mol %,
 $\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$ zu 15 bis 85 mol %,
 $\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$ 0 zu 20 mol %, und

15 $\Sigma M(I)_2O$ zu weniger als 0,50 mol % vorhanden sind, und wobei
 $X(B_2O_3)$ >0,50 ist,
mit

20 $X(B_2O_3) = B_2O_3 / (B_2O_3 + SiO_2)$,
 $M(I) = Li, Na, K, Rb, Cs$,
 $M(II) = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Cu$,
 $M(III) = Sc, Y, ^{57}La-^{71}Lu, Bi$,
 $M(IV) = Ti, Zr, Hf$,
 $M(V) = Nb, Ta$,

25 $M(VI) = Mo, W$.

Mit dem Summenzeichen "Σ" wird dabei die Summe aller nach dem Summenzeichen aufgelisteten Stoffmengenanteile bezeichnet. Die Prozentangaben sind Stoffmengenanteile in mol %. $X(B_2O_3) = B_2O_3 / (B_2O_3 + SiO_2)$ bezeichnet weiterhin den Molenbruch der Stoffmengenanteile der Netzwerkbildner B_2O_3 zu SiO_2 .

Weitere Oxide der Elemente des Periodensystems (Ge, P, Sn, Farboxide), sowie Läutermittel in den üblichen Mengen sind je nach Anwendung möglich, aber für die Eigenschaften des 5 Werkstoffes und die Ankoppelfähigkeit der Schmelze nicht essentiell.

Innerhalb dieses Zusammensetzungsbereiches wird insbesondere zur Herstellung glasartiger Werkstoffe, wie 10 hoch borsäurehaltige Borosilikatgläser oder Boratgläser dabei die Zusammensetzung der Schmelze vorteilhaft so gewählt, daß der Stoffmengenanteil von B_2O_3 15 bis 75 mol % beträgt und der Molenbruch $X(B_2O_3) > 0,52$ ist. Besonders bevorzugt wird für die Zusammensetzung des Schmelzguts der 15 Anteil von B_2O_3 im Bereich zwischen 20 bis 70 mol %, der Anteil von $\Sigma M_{(II)}O, M_{(III)}O_3$, also der Summe der Stoffmengenanteile von Oxiden mit zwei- und dreiwertigen Metallionen im Bereich zwischen 15 bis 80 mol %, und $X(B_2O_3) > 0,55$ gewählt.

20 Innerhalb der oben angegebenen Bereiche von Zusammensetzungen des borhaltigen Schmelzguts ist weiterhin ein Zusammensetzungsbereich für die optischen Eigenschaften der Gläser besonders vorteilhaft, bei welchen im Schmelzgut 25 der Anteil von B_2O_3 28 bis 70 mol %, der Anteil von $B_2O_3 + SiO_2$ 50 bis 73 mol %, der Anteil von $Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$ 0 bis 10 mol % und der Anteil von $\Sigma M_{(II)}O, M_{(III)}O_3$ 27 bis 50 mol % beträgt, und 30 $X(B_2O_3) > 0,55$ ist.

Besonders bevorzugt wird dabei zur Herstellung von hochborsäurehaltigen Borosilikatgläsern und Boratgläsern

eine Zusammensetzung des Schmelzguts bewählt, bei welcher:

B_2O_3 zu 36 bis 66 mol %,

SiO_2 zu 0 - 40 mol %,

$B_2O_3 + SiO_2$ zu 55-68 mol %,

5 $Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$ zu 0 - 2 mol %,

$\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$ zu 27 bis 40 mol %, und

10 $\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$ zu 0 bis 15 mol % vorhanden ist und

$X(B_2O_3)$ > 0,65 beträgt.

10

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung, die besonders zur Herstellung von hochborsäurehaltigen Borosilikatgläsern und Boratgläsern für optische Anwendungen geeignet ist, wird die Zusammensetzung des 15 Schmelzguts so gewählt, daß der Stoffmengenanteil von:

B_2O_3 45 bis 66 mol %, von

SiO_2 0 bis 12 mol %, von

$B_2O_3 + SiO_2$ 55 bis 68 mol %, von

20 $Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$ 0 bis 0,5 mol %, von

$\Sigma M(II)O$ 0 bis 40 mol %, von

$\Sigma M_2(III)O_3$ 0 bis 27 mol %, von

$\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$ 27 bis 40 mol %, und von

25 $\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$ 0 bis 15 mol % beträgt. Dabei werden die Stoffmengenanteile von B_2O_3 und SiO_2 außerdem so gewählt, daß $X(B_2O_3) > 0,78$ ist. Bei dieser Variante des

Verfahrens werden als zweiwertige Metallionen, M(II) insbesondere Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb zugesetzt. Die Transmission der damit erhaltenen optischen Gläser kann ferner dadurch verbessert werden, indem das Schmelzgut kein

30 stark färbendes CuO aufweist. Die Netzwerkwandler PbO und CdO sind hinsichtlich ihrer Toxischen Wirkung bekannt. Es ist daher vorteilhaft und teilweise sogar vom Gesetzgeber

verlangt auf diese Komponenten beim Zusammensetzen der Schmelze zu verzichten und PbO- und CdO-freie Zusammensetzungen zu wählen.

5 Wird eine Zusammensetzung des Schmelzguts gewählt, bei welchem:

B_2O_3 zu 30 bis 75 mol %,
 SiO_2 zu < 1 mol %,
 Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 zu 0 bis 25 mol %,
10 $\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$ zu 20 bis 85 mol %, und
 $\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$ zu 0 bis 20 mol %, vorhanden sind, und wobei das Verhältnis der Stoffmengen von Borat und Siliziumoxid so gewählt wird, daß $X(B_2O_3) > 0,90$ ist, so lassen sich beispielsweise neben Boratgläsern auch

15 kristallisierende borhaltige Werkstoffe, wie insbesondere Glaskeramiken mit dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens herstellen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens, die 20 besonders für die Herstellung kristallisierender borhaltiger Werkstoffe, wie etwa Glaskeramiken wird eine Zusammensetzung des Schmelzguts gewählt, bei welcher die Stoffmengenanteile von

25 B_2O_3 20 bis 50 mol %, von
 SiO_2 0 bis 40 mol %, von
 Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 0 bis 25 mol %, von
 $\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$ 15 bis 80 mol %, und von
 $\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$ 0 bis 20 mol %, betragen, und wobei $X(B_2O_3) > 0,52$ ist.

30 Vorteilhaft kann bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, um eine gute Ankopplung zu

erreichen, die Zusammensetzung des Schmelzguts so gewählt werden, daß $X(B_2O_3) > 0,55$ ist.

5 Die Ankopplung einer derartigen Schmelze lässt sich dabei noch verbessern, wenn die Stoffmengenanteile von

$\Sigma M(II)O$ 15 bis 80 mol % und

$M_2(III)O_3$ 0 bis 5 mol % im Schmelzgut betragen, und

$X(B_2O_3)$ > 0,60 ist.

10 Gemäß noch einer vorteilhaften Variante dieses Verfahrens wird der Stoffmengenanteil von Substanzen aus einer Gruppe, die Al_2O_3 , Ga_2O_3 und In_2O_3 umfaßt, außerdem so gewählt, daß er 5 mol % nicht überschreitet.

15 Besonders bevorzugt wird eine Variante dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei welchem der Stoffmengenanteil von Substanzen aus einer Gruppe, die Al_2O_3 , Ga_2O_3 und In_2O_3 umfaßt, 3 mol % nicht überschreitet und bei welchem der Stoffmengenanteil von 20 $\Sigma M(II)O$ in der Schmelze im Bereich von 15 bis 80 mol % liegt, wobei $M(II)$ aus einer Gruppe ausgewählt wird, die Zn, Pb und Cu umfaßt. Dabei wird die Zusammensetzung der Schmelze außerdem so gewählt, daß $X(B_2O_3) > 0,65$ ist.

25 Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird für das Schmelzgut eine Zusammensetzung gewählt, bei welcher die Stoffmengenanteile von:

B_2O_3 20 bis 50 mol %, von

SiO_2 0 bis 40 mol %, von

30 Al_2O_3 0 bis 3 mol %, von

$\Sigma ZnO, PbO, CuO$ 15 bis 80 mol %, von

Bi_2O_3 0 bis 1 mol %, und von

$\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$ 0 bis 0,05 mol % betragen. Bei dieser Ausführungsform wird die Zusammensetzung außerdem so gewählt, daß $X(B_2O_3) > 0,65$ ist.

5 Gemäß einer bevorzugten Variante dieser Ausführungsform des Verfahrens werden folgende Stoffmengenanteile gewählt:

B_2O_3 20 bis 50 mol %,

SiO_2 0 bis 40 mol %,

Al_2O_3 0 bis 3 mol %,

10 $\Sigma ZnO, PbO, CuO$ 15 bis 80 mol %,

Bi_2O_3 0 bis 1 mol %, und

$\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$ 0 bis 0,05 mol %. Dabei werden die Stoffmengenanteile von Borat und Siliziumoxid vorteilhaft so gewählt, daß $X(B_2O_3) > 0,65$ ist.

15

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einiger Beispiele weiter ausgeführt.

Beispiel 1:

20

Für die Ankopplungsversuche wurden die Gläser in einem 30 1 Skulldiegel getestet. Hierzu wurde das Gemenge in den Skulldiegel eingegeben und mit einem Brenner aufgeschmolzen. Nach dem Aufschmelzen wird die Hochfrequenz eingeschaltet und der Brenner ausgeschaltet. Die Glasschmelze wird danach mit der Hochfrequenz weiter erhitzt. Lässt sich die Glasschmelze auf höhere Temperaturen aufheizen, dann koppelt das Glas mit der Hochfrequenz an.

30

Ist das nicht möglich oder koppelt die Hochfrequenz nicht gut ein, sodass die Glasschmelze wieder abkühlt, dann gilt die Glasschmelze als nicht ankoppelbar.

5 Koppelt die Glasschmelze aus, dann ist die durch den Skulltiegel und die Glasoberfläche abgegebene Wärmemenge größer als die durch die Hochfrequenz eingekoppelte Energie.

10 In der Tabelle 1 sind Beispiele von Borosilikatgläsern mit hohem B₂O₃ - Gehalt und Boratgläser aufgeführt, die nicht ankoppeln.

Tabelle 1: Nichtkoppelnde Gläser, Angaben in Mol %.

15

Glas	1	2	3	4	5
Oxid					
B ₂ O ₃	18	25	32,5	28	80
SiO ₂	60	52	44,5	32,5	-
Al ₂ O ₃	2	2,5	2,5	-	-
PbO	20	20,5	20,5	-	-
La ₂ O ₃	-	-	-	4,5	-
BaO	-	-	-	34,4	20
TiO ₂	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	0,4	-
WO ₃	-	-	-	0,04	-
Sb ₂ O ₃	-	-	-	0,06	-
Summe	100	100	100	100	100

$B_2O_3/$	0,23	0,32	0,42	0,46	1,00
$B_2O_3 + SiO_2$					

Bei den nichtkoppelnden Gläsern 1 bis 4 liegt das Verhältnis der Stoffmengen von Borat zu Siliziumoxid unterhalb von 0,5. Dementsprechend ist bei diesen Gläsern 5 Siliziumoxid der überwiegende Netzwerkbildner. Aufgrund der nicht oder nur in geringen Mengen vorhandenen Alkaliionen und dieses Stoffmengenverhältnisses von Borat, B_2O_3 , zu Siliziumoxid, SiO_2 , ist eine induktive Ankopplung dieser Schmelzen an das Hochfrequenzfeld im Skulltiegel nicht möglich. Beim Glas 5 der Tabelle 1 ist zwar Borat der einzige Netzwerkbildner, jedoch liegt der Stoffmengenanteil von Metalloxid, dessen Metallionen zwei- oder höherwertig sind, bei lediglich 20%. Auch damit ist die Leitfähigkeit der Schmelze für eine Ankopplung in einem Skulltiegel nicht ausreichend.

In der Tabelle 2 handelt es sich mit den Beispielen 6 bis 8 um Grenzfälle von Borosilikat - und Boratgläsern mit hohem B_2O_3 - Gehalt, bei denen die experimentellen Bedingungen 20 sehr sorgfältig gewählt werden müssen, um noch eine Ankopplung zu erreichen. So ist eine Temperatur von > 1300 °C, eine hohe Spannung an der die Hochfrequenz induzierenden Spule und eine ausreichende Leistung des Hochfrequenzgenerators nötig um eine ausreichende 25 Energiemenge einzukoppeln. Andererseits sollte die Temperatur nicht zu hoch gewählt werden, um ein Verdampfen von B_2O_3 zu vermeiden. Das hat die Folge, dass das Prozessfenster für diese Gläser sehr klein sein kann.

Tabelle 2: - Grenzfälle von koppelnden Gläsern (Angaben in mol %)

Glas	6	7	8
Oxid			
B ₂ O ₃	75	34	40
SiO ₂		32	36,5
Al ₂ O ₃		-	2,5
PbO		-	21
La ₂ O ₃		2	-
BaO	25	31	-
ZrO ₂		0,9	-
Sb ₂ O ₃		0,1	-
Summe		100	100
B ₂ O ₃ /	1,00	0,52	0,52
B ₂ O ₃ +SiO ₂			

5 In der Tabelle 3 sind Beispiele an Borosilikatgläsern und Boratgläsern mit hohem B₂O₃ - Gehalt zusammengestellt, die problemlos mit Hochfrequenz ankoppeln und in einem Skultiegel geschmolzen werden können.

10 Tabelle 3: Koppelnde Gläser (Angaben in mol %)

Glas	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Oxid										
B ₂ O ₃	34	26	22,5	40	52	60	65,5	50	62	31,7
SiO ₂	-	12,6	9	36,5	11,5	4	-	9	-	-

Al_2O_3	-	-	2	2,5	-	-	-	-	-	-	13,9
PbO	66	1	23,5	21	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	60	36	-	5	7,5	-	5	-	-	-
La_2O_3	-	-	-	-	18,5	13,5	-	20	-	-	-
Y_2O_3	-	-	-	-	4,5	-	-	5,5	-	-	-
CaO	-	-	-	-	-	11	21	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	38	48,8	-
TiO_2	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-
ZrO_2	-	-	-	-	8	4	1,5	9	-	5,6	-
Nb_2O_5	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
Ta_2O_5	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-
Nd_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	9	-	-	-
Pr_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-
CuO	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-
CeO_2	-	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-
Sb_2O_3	-	0,15	-	-	0,04	0,02	-	0,05	-	-	-
Summe	100	100	100	100	100,04	100,02	100,02	100,05	100	100	100
$\text{B}_2\text{O}_3/$ $\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$	1,00	0,67	0,71	0,52	0,82	0,94	1,00	0,85	1,00	1,00	1.00

Beispiel 2:

5 An dem ankopplungsfähigen Glas 14 der Tabelle 3 wird beispielhaft die Verbesserung der Lichttransmission durch

den Einsatz der Skulsschmelztechnik in Verbindung mit der Hochfrequenzbeheizung gegenüber der konventionellen Schmelze in einem Platintiegel gezeigt.

5 Es wurde ein optisches Glas aus der Familie der Lanthanborosilcat-Gläser in einem mit Platin beschichteten Edelstahlskulltiegel geschmolzen. Folgende Schmelzparameter wurden verwendet:

Einlegen: 1240-1260°C

10 Läutern: 1280°C

Abstehen: 1240-1200°C

Guss: ca. 1200°C im Tiegel; ca. 1100°C im Speiser

Die Schmelze wurde in Formen verschiedener Geometrien gegossen (Scheiben, Stäbe, Riegel) und von 650°C auf

15 Raumtemperatur gekühlt.

Folgende Werte wurden gemessen:

nd = 1,71554; (1,71300)

vd = 53,41; (53,83)

20 ΔPg,F = -0,0084; (-0,0083)

ti (400nm; 25mm) = 0,972; (0,94).

Dabei bezeichnet nd den Brechungsindex bei der Fraunhoferschen Linie d bei $\lambda = 587,5618$ nm, vd ist die 25 Abbe'sche Zahl bei dieser Fraunhofer'schen Linie. $\Delta P_{g,F}$ entspricht der Anomalie der relativen Teildispersion $P_{g,F}$ gemessen an den Fraunhofer'schen Linien g und F. ti bezeichnet die Reintransmission.

30 Die in Klammern angegebenen Referenzwerte wurden an einem Glas der selben Zusammensetzung gemessen, dass mit der

herkömmlichen Schmelztechnologie d.h. in einem induktiv beheizten Platin-Tiegel geschmolzen wurde.

Die Verbesserung ist daran zu erkennen, dass die

5 Reinstransmission im blauen Spektralbereich entscheidend angestiegen ist. Absorptionen im Blauen verursachen einen gelblichen Farbstich, so dass bei Beobachtungs-Anwendungen wie Photographie, Mikroskopie und Fernrohren eine möglichst geringe Absorption gewünscht ist. Die Abweichungen bei
10 Brechwert und Abbezahl sind durch die etwas höheren Verstaubungsrate der neuen Technologie bedingt und lassen sich durch Feineinstellungen am Gemenge oder durch den Einsatz von Pellets an Stelle von losem Gemenge leicht korrigieren.

15

Ein kontinuierlicher Schmelzversuch mit dem gleichen Glas unter folgenden Schmelzbedingungen :

Einschmelzen in einem Hochfrequenz beheizten Skulltiegel bei 1280 °C. Nach der Läuterung in einer Platinläuterkammer
20 bei 1400 °C ergaben sich folgende Werte:

nd = 1,70712; (1,71300)

vd = 53,68; (53,83)

ΔPg, F = -0,0084 (-0,0084)

ti (400nm; 25mm) = 0,965 (0,94)

25 ti (365nm; 25mm) = 0,831 (0,72) ..

Die in Klammern angegebenen Referenzwerte beziehen sich wie oben auf Meßwerte an einem Glas der selben Zusammensetzung, dass mit einem induktiv beheizten Platin-Tiegel geschmolzen
30 wurde.

Hier wurde der für viele UV-Anwendungen charakteristische Wert der Transmission bei 365 nm mit bestimmt. Diese Wellenlänge entspricht einer wichtigen Emissionslinie von Hg-Dampflampen, die für viele Anwendungen genutzt wird. Die 5. Lichtausbeute bei dieser Wellenlänge kann bei einem erfindungsgemäß hergestellten Glas gegenüber einem aus dem Stand der Technik bekannten Glas um 0,111 oder 15% gesteigert werden, was zu einem deutlichen Produktvorteil führt. Man erkennt des weiteren an der Brechwertabweichung 10 zu niedrigeren Werten die Möglichkeiten der oben angesprochenen Korrekturmaßnahmen.

Für die Gläser nach Beispiel 2 sind die Komponenten B_2O_3 und Ln_2O_3 ($Ln = Sc, Y, La, Gd, Yb, Lu$) charakteristisch. 15 Sie können in einem weiten Konzentrationsbereich variiert werden. Alle anderen Komponenten sind optional und können um weitere ergänzt werden. Es können hiermit optische Gläser der Familien LaK, LaF, und LaSF in einem weiten Brechwert- und Abbezahlbereich realisiert werden.

20

Beispiel 3:

Anhand einer Schmelze des ankopplungsfähigen Glases 8 der Tabelle 2 wird gezeigt, dass die Abstände zwischen den 25 wassergekühlten Metallrohren $< 4\text{mm}$, vorzugsweise $< 3,5\text{ mm}$ sein sollten, um ein Auslaufen der Glasschmelze zu verhindern.

In einem 10 Liter Skultiegel, dessen Metallrohre einen 30 Abstand von maximal 4,5 mm betrugen, wurde Gemenge eingelegt und zunächst mit einem Brenner aufgeschmolzen. Nachdem die erste Gemengeeinlage aufgeschmolzen war, wurde die Hochfrequenz eingeschaltet und der Brenner

ausgeschaltet. Ab jetzt erfolgte das Einschmelzen des Gemenges ausschließlich durch die Hochfrequenz. Nachdem der Skultiegel etwa zu dreiviertel voll war mit Glasschmelze, kam es zu einem Durchbruch der Glasschmelze. Die 5 Glasschmelze lief zwischen zwei wassergekühlten Metallrohren sehr schnell aus.

In einem zweiten Versuch wurde ein Skultiegel verwendet dessen Metallrohre einen Abstand von 3,5 mm aufwiesen. Der 10 Versuch wurde wie oben beschrieben wiederholt. Der Skultiegel konnte ohne Probleme mit Gemenge vollgeschmolzen werden, ohne dass es zu einem Durchbruch der Glasschmelze kam.

15 Beispiel 4:

In der beigefügten Figur ist ein Diagramm dargestellt, welches die Veränderung der Leitfähigkeit einer Schmelze mit einer Zusammensetzung des Schmelzguts, bei welcher das Verhältnis der molaren Stoffmengen von Siliziumdioxid zu 20 Borat im Schmelzgut kleiner als 0,5 ist, dargestellt. Dabei wurde der Strom durch die Schmelze und die zur Erzielung des Stroms angelegte Spannung gemessen. Die Meßwerte sind als Funktion des Stoffmengenanteils von BaO, also einem Metalloxid mit zweiwertigen Metallionen aufgetragen.

25 Anhand des Diagramms ist zu erkennen, daß sich bei einem Stoffmengenanteil von 25 Mol % BaO eine sprunghafte Steigerung des Stroms durch die Schmelze zeigt. Ab diesem Stoffmengenanteil kommt es dann auch zu einer starken 30 Abnahme der zur Erzielung dieses Stroms notwendigen Spannung und damit zu einer weiteren Erhöhung der Leitfähigkeit der Schmelze. Aufgrund dieses in der Figur beispielhaft für BaO gezeigten Effektes ist es möglich,

erfindungsgemäß ab einem Stoffmengenanteil zwei- oder mehrwertiger Metalloxide von 25% oder mehr auch Schmelzen anzukoppeln, bei welchen das Verhältnis der molaren Stoffmengen von Siliziumdioxid zu Borat im Schmelzgut

5 kleiner als 0,5 ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines borathaltigen alkaliarmen Werkstoffes, wobei ein borhaltiges Schmelzgut in einem Aggregat mit einem elektromagnetischen Wechselfeld direkt induktiv beheizt wird und wobei das Schmelzgut als Bestandteil zumindest ein Metalloxid, dessen Metallionen zweier oder höherwertig sind, mit einem Stoffmengenanteil von zumindest 25 mol % aufweist, und wobei das Verhältnis der molaren Stoffmengen von Siliziumdioxid zu Borat im Schmelzgut kleiner oder gleich 0,5 ist.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze mit einem Hochfrequenzfeld direkt induktiv beheizt wird.
- 20 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze mit einem elektromagnetischen Wechselfeld mit einer Frequenz im Bereich von 50 kHz bis 1500 kHz direkt induktiv beheizt wird.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der borathaltige alkaliarme Werkstoff ein hochborsäurehaltiges Borosilikatglas, ein Boratglas oder einen borathaltigen Werkstoff umfasst.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Stoffmengenanteil

alkalihaltiger Verbindungen im Schmelzgut kleiner als 2%, bevorzugt kleiner als 0,5% ist.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Aggregat einen Skulltiegel umfaßt, in welchem das Schmelzgut geschmolzen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Schmelzgut in einem Skulltiegel geschmolzen wird, dessen Wandung gekühlte Rohre umfassen, die so zueinander beabstandet sind, daß die Rohrwandungen einem Abstand zwischen 2mm bis 4mm vorzugsweise 2,5mm bis 3,5mm einnehmen.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die gekühlten Rohre des Skulltiegels insbesondere im Bereich einer Hochfrequenzspule zur Emission des elektromagnetischen Wechselfelds kurzgeschlossen sind.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre an jeweils einer Stelle kurzgeschlossen werden.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre jeweils an ihren Enden kurzgeschlossen werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die gekühlten Rohre Rohre aus Platin, einer Platinlegierung oder Aluminium umfassen.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohre des Skulltiegels mit einer Schicht aus Platin oder einer Platinlegierung beschichtet sind.

5

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre des Skulltiegels mit Kunststoff, insbesondere mit fluorhaltigem Kunststoff beschichtet sind.

10

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Gemenge in Form von Pellets zugegeben wird.

15

15. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze während des Aufschmelzens des Gemenges gerührt wird.

20

16. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gas in die Schmelze eingeblasen wird.

25

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß ein Bubblingrohr in die Schmelze eingeführt und durch eine Düse des Bubblingrohrs ein Gas in die Schmelze eingeblasen werden.

30

18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Schmelzgut geläutert wird.

19. Verfahren gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß in zumindest zwei hintereinander geschalteten

Aggregaten das Gemenge eingeschmolzen und geläutert wird.

20. Verfahren gemäß Anspruch 18 dadurch gekennzeichnet,
5 daß Gemenge im selben Aggregat eingeschmolzen und
geläutert wird.

21. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß das Schmelzgut im Aggregat
10 diskontinuierlich einschmolzen wird.

22. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß das Schmelzgut im Aggregat
kontinuierlich eingeschmolzen wird.

15 23. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das Schmelzgut eine
Zusammensetzung aufweist, bei welcher:

B_2O_3 zu 15 bis 75 mol %,
20 SiO_2 zu 0 bis 40 mol %,
 $Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$ zu 0 bis 25 mol %,
 $\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$ zu 15 bis 85 mol %,
 $\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$ zu 0 bis 20 mol %, und
 $\Sigma M(I)_2O$ zu <0,50 mol %, vorhanden

25 sind und wobei

$X(B_2O_3)$ >0,50 beträgt,

mit

$X(B_2O_3) = B_2O_3 / (B_2O_3 + SiO_2)$,

$M(I) = Li, Na, K, Rb, Cs,$

30 $M(II) = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Cu,$

$M(III) = Sc, Y, ^{57}La-^{71}Lu, Bi,$

$M(IV) = Ti, Zr, Hf,$

M(V) = Nb, Ta,

M(VI) = Mo, W.

24. Verfahren gemäß Anspruch 23,

5 dadurch gekennzeichnet, dass im Schmelzgut der Anteil von B_2O_3 15 bis 75 mol % beträgt und $X(B_2O_3) > 0,52$ ist.

25. Verfahren gemäß Anspruch 23 oder 24, wobei im

10 Schmelzgut der Anteil von B_2O_3 20 bis 70 mol %, der Anteil von $\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$ 15 bis 80 mol % beträgt, und $X(B_2O_3) > 0,55$ ist.

15 26. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass im Schmelzgut der Anteil von

B_2O_3 28 bis 70 mol %, der Anteil von $B_2O_3 + SiO_2$ 50 bis 73 mol %, der Anteil von $Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$ 0 bis 10 mol % und der Anteil von $\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$ 27 bis 50 mol % beträgt, und $X(B_2O_3) > 0,55$ ist.

20 27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass für das Schmelzgut eine Zusammensetzung gewählt wird, bei welcher:

B_2O_3 zu 36 bis 66 mol %,

SiO_2 zu 0 bis 40 mol %,

$B_2O_3 + SiO_2$ zu 55 bis 68 mol %,

$Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$ zu 0 bis 2 mol %,

30 $\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$ zu 27 bis 40 mol %,

$\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$ zu 0 bis 15 mol % vorhanden

ist, und

$X(B_2O_3)$ >0,65 beträgt.

28. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, insbesondere zur Herstellung von hochborsäurehaltigen Borosilikatgläsern und Boratgläsern für optische Anwendungen, dadurch gekennzeichnet, dass das Schmelzgut die folgende Zusammensetzung aufweist:

10	B_2O_3	45 bis 66 mol %,
	SiO_2	0 bis 12 mol %,
	$B_2O_3 + SiO_2$	55 bis 68 mol %,
	$Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$	0 bis 0,5 mol %,
	$\Sigma M(II)O$	0 bis 40 mol %,
15	$\Sigma M_2(III)O_3$	0 bis 27 mol %,
	$\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$	27 bis 40 mol %,
	$\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$	0 bis 15 mol %, und wobei
	$X(B_2O_3)$	>0,78 beträgt,
	mit $M(II)=Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb.$	

20	29.	Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, insbesondere zur Herstellung von Boratgläsern und kristallisierenden borhaltigen Werkstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass das Schmelzgut eine Zusammensetzung aufweist, bei welcher die Anteile von
		B_2O_3 30 bis 75 mol %, von
		SiO_2 < 1 mol %, von
		$Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$ 0 bis 25 mol %, von
		$\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$ 20 bis 85 mol %, und von
30		$\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$ 0 bis 20 mol % betragen, und wobei
		$X(B_2O_3)$ > 0,90 ist.

30. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, insbesondere zur Herstellung von kristallisierendem borathaltigem Werkstoff,

5 dadurch gekennzeichnet, daß das Schmelzgut eine Zusammensetzung aufweist, bei welcher:

B_2O_3 zu 20 bis 50 mol %,

SiO_2 zu 0 bis 40 mol %,

10 Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 zu 0 bis 25 mol %,

$\Sigma M(II)O, M_2(III)O_3$ zu 15 bis 80 mol %, und

$\Sigma M(IV)O_2, M_2(V)O_5, M(VI)O_3$ zu 0 bis 20 mol % vorhanden sind, und wobei

15 $X(B_2O_3)$ > 0,52 ist.

31. Verfahren gemäß Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß $X(B_2O_3) > 0,55$ ist.

32. Verfahren gemäß Anspruch 30 oder 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Stoffmengenanteile

20 $\Sigma M(II)O$ 15 bis 80 mol % und

$M_2(III)O_3$ 0 bis 5 mol % betragen, und

$X(B_2O_3)$ > 0,60 ist.

25 33. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 30 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß der Stoffmengenanteil von Substanzen aus einer Gruppe, die Al_2O_3 , Ga_2O_3 und In_2O_3 umfaßt, 5 mol % nicht überschreitet.

30 34. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 30 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung des Schmelzguts so gewählt wird, dass der

Stoffmengenanteil von Substanzen aus einer Gruppe, die Al_2O_3 , Ga_2O_3 und In_2O_3 umfasst, 3 mol % nicht überschreitet und bei welcher der Stoffmengenanteil von $\Sigma M(\text{II})\text{O}$ im Bereich von 15 bis 80 mol % liegt, und 5 wobei $X(\text{B}_2\text{O}_3) > 0,65$ ist, mit $M(\text{II})=\text{Zn}, \text{Pb}, \text{Cu}$.

35. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für das Schmelzgut eine Zusammensetzung gewählt wird, bei welcher:

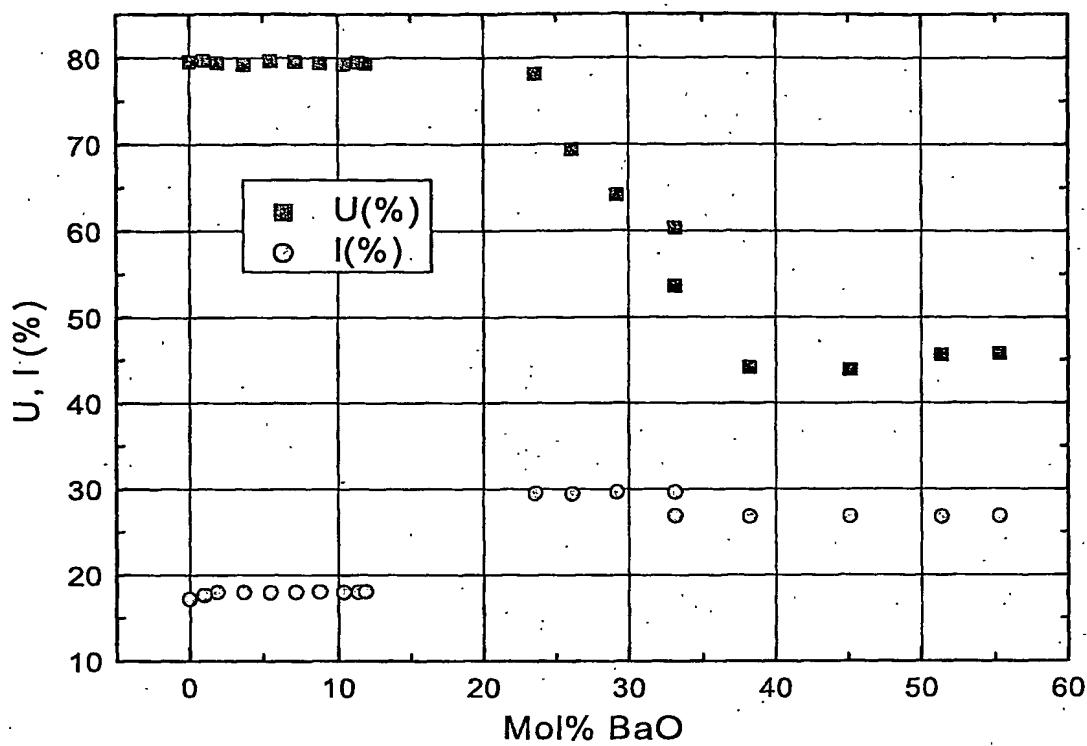
10	B_2O_3	zu 20 bis 50 mol %,
	SiO_2	zu 0 bis 40 mol %,
	Al_2O_3	zu 0 bis 3 mol %,
	$\Sigma \text{ZnO}, \text{PbO}, \text{CuO}$	zu 15 bis 80 mol %,
	Bi_2O_3	zu 0 bis 1 mol %, und
15	$\Sigma M(\text{IV})\text{O}_2, M_2(\text{V})\text{O}_5, M(\text{VI})\text{O}_3$, sind, und wobei	zu 0 bis 0,05 mol % vorhanden
	$X(\text{B}_2\text{O}_3) > 0,65$ ist.	

36. Verfahren gemäß Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zusammensetzung des Schmelzguts gewählt wird, bei welcher die Stoffmengen von 20

	B_2O_3	20 bis 42 mol %, von
	SiO_2	0 bis 38 mol %, von
	$\Sigma \text{ZnO}, \text{PbO}$	20 bis 68 mol %, von
25	CuO	0 bis 10 mol %, von
	$\Sigma \text{ZnO}, \text{PbO}, \text{CuO}$	20 bis 68 %, und von
	Bi_2O_3	0 bis 0,1 mol % betragen, und
	wobei	
	$X(\text{B}_2\text{O}_3) > 0,65$ ist.	

30 37. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zusammensetzung des

Schmelzguts gewählt wird, die frei von PbO und CdO ist.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/13576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03B5/02 C03B5/193

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 53222 A (KOLBERG UWE ;SCHOTT GLAS (DE); ZEISS STIFTUNG (DE); KUNERT CHRISTI) 26 July 2001 (2001-07-26) page 1, line 7-17	1-7, 11-14, 18-37 8-10, 15-17
Y	page 5, line 12 page 6, line 17 --- WO 01 14265 A (LENTE FRANK THOMAS ;KIEFER WERNER (DE); RAEKE GUIDO (DE); SCHOTT) 1 March 2001 (2001-03-01) page 9, line 16-22 ---	8-10 ---

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

^a Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the International search report

10 March 2004

29/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Creux, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/13576

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 200328 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class K07, AN 2003-285834 XP002273086 & KR 2002 050 331 A (KOREA ELECTRIC POWER CORP), 27 June 2002 (2002-06-27) abstract ----	15-17
P, X	EP 1 275 619 A (SCHOTT GLAS ;ZEISS STIFTUNG (DE)) 15 January 2003 (2003-01-15) insbesondere Beispiel 1 - the whole document ----	1-14, 18-37
Y		15-17
A	NEZHENTSEV V V ET AL: "MELTING OPTICAL GLASSES IN HIGH-FREQUENCY FURNACES" GLASS AND CERAMICS, CONSULTANTS BUREAU. NEW YORK, US, vol. 45, no. 5/6, 1 May 1988 (1988-05-01), pages 182-185, XP000007924 ISSN: 0361-7610 the whole document ----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13576

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0153222	A	26-07-2001		DE 10002019 C1 AT 245608 T AU 3167301 A CN 1395546 T DE 50100415 D1 EA 3539 B1 WO 0153222 A1 EP 1250294 A1 JP 2003520179 T US 2003048829 A1		15-11-2001 15-08-2003 31-07-2001 05-02-2003 28-08-2003 26-06-2003 26-07-2001 23-10-2002 02-07-2003 13-03-2003
WO 0114265	A	01-03-2001		DE 19939772 C1 AT 231824 T AU 6442400 A CA 2381238 A1 CN 1367761 T DE 50001187 D1 WO 0114265 A1 EP 1206417 A1 JP 2003507311 T US 6577667 B1		03-05-2001 15-02-2003 19-03-2001 01-03-2001 04-09-2002 06-03-2003 01-03-2001 22-05-2002 25-02-2003 10-06-2003
KR 2002050331	A	27-06-2002		NONE		
EP 1275619	A	15-01-2003		DE 10133469 A1 EP 1275619 A2 JP 2003073128 A US 2003051510 A1		06-02-2003 15-01-2003 12-03-2003 20-03-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13576

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C03B5/02 C03B5/193

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C03B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 53222 A (KOLBERG UWE ;SCHOTT GLAS (DE); ZEISS STIFTUNG (DE); KUNERT CHRISTI) 26. Juli 2001 (2001-07-26) Seite 1, Zeile 7-17	1-7, 11-14, 18-37 8-10, 15-17
Y	Seite 5, Zeile 12 Seite 6, Zeile 17 ---	8-10
Y	WO 01 14265 A (LENTE FRANK THOMAS ;KIEFER WERNER (DE); RAEKE GUIDO (DE); SCHOTT) 1. März 2001 (2001-03-01) Seite 9, Zeile 16-22 ---	-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

10. März 2004

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

29/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Creux, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/13576

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 200328 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class K07, AN 2003-285834 XP002273086 & KR 2002 050 331 A (KOREA ELECTRIC POWER CORP), 27. Juni 2002 (2002-06-27) Zusammenfassung ---	15-17
P,X	EP 1 275 619 A (SCHOTT GLAS ;ZEISS STIFTUNG (DE)) 15. Januar 2003 (2003-01-15) insbesondere Beispiel 1 - das ganze Dokument ---	1-14, 18-37
Y	insbesondere Beispiel 1 - das ganze Dokument ---	15-17
A	NEZHENTSEV V V ET AL: "MELTING OPTICAL GLASSES IN HIGH-FREQUENCY FURNACES" GLASS AND CERAMICS, CONSULTANTS BUREAU. NEW YORK, US, Bd. 45, Nr. 5/6, 1. Mai 1988 (1988-05-01), Seiten 182-185, XP000007924 ISSN: 0361-7610 das ganze Dokument ---	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13576

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0153222	A	26-07-2001	DE AT AU CN DE EA WO EP JP US	10002019 C1 245608 T 3167301 A 1395546 T 50100415 D1 3539 B1 0153222 A1 1250294 A1 2003520179 T 2003048829 A1		15-11-2001 15-08-2003 31-07-2001 05-02-2003 28-08-2003 26-06-2003 26-07-2001 23-10-2002 02-07-2003 13-03-2003
WO 0114265	A	01-03-2001	DE AT AU CA CN DE WO EP JP US	19939772 C1 231824 T 6442400 A 2381238 A1 1367761 T 50001187 D1 0114265 A1 1206417 A1 2003507311 T 6577667 B1		03-05-2001 15-02-2003 19-03-2001 01-03-2001 04-09-2002 06-03-2003 01-03-2001 22-05-2002 25-02-2003 10-06-2003
KR 2002050331	A	27-06-2002		KEINE		
EP 1275619	A	15-01-2003	DE EP JP US	10133469 A1 1275619 A2 2003073128 A 2003051510 A1		06-02-2003 15-01-2003 12-03-2003 20-03-2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.